Über das Alantolacton

(Helenin).

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

eingereicht

und mit den beigefügten Thesen verteidigt

am 4. März 1892, Mittags 12 Uhr

von

Wilhelm Posth

aus Mülheim a. Rh.

Opponenten:

Ernst Haas, cand. phil.

Hermann Müller, cand. phil.

Emilio Parlato, cand. phil.

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

1892.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Unter den „Bitterstoffen“ befindet sich als ein wenig bekannter Körper das von Geoffroy dem Jüngeren und Lefébure in der Wurzel von Inula Helenium, der Alantwurzel, entdeckte Helenin.

Diese Verbindung, welche zuerst von Dumas[1]) analysiert wurde, soll nach genanntem Forscher auf Grund der Analyse die Formel C_7H_9O besitzen:

Berechnet für C_7H_9O	Gefunden
C = 77,06 %	76,9 %
H = 8,26 %	8,8 %.
O = 14,68 %	
100,00	

Gerhardt[2]) beschäftigte sich ebenfalls mit dem Studium des Helenins und stellte zuerst, unter Zugrundelegung seiner Analysen, die Formel $C_{15}H_{20}O_2$ auf. Er bestätigte dieselbe durch Untersuchung einer Reihe von Derivaten, die er aus dem Helenin darstellte. Das von ihm durch Extraction der Alantwurzel mit Alkohol und Fällen mit Wasser erhaltene Produkt war nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol ziemlich rein und zeigte einen Schmelzpunkt von 72°.

Später verwarf Gerhardt[3]) jedoch die von ihm zuerst aufgestellte empirische Formel für das Helenin und setzte an ihre Stelle die Formel $C_{21}H_{28}O_3$. Er rechnete infolge dessen auch die Analysenzahlen der von ihm dargestellten Derivate auf seine neue Formel um

1) Ann. **15**, 159; Journ. de chim. médicale, Juin **1835**.
2) Annal. de Chim. et Phys. (2) **72**, 163; Ann. **34**, 192.
3) Annal. de Chim. et Phys. (3) **12**, 188; Ann. **52**, 389.

und erhielt auf Grund neuer Analysen weitere Belege für die nunmehr von ihm angenommene Formel.

Auf alle Fälle hatte Gerhardt bei seiner ersten Arbeit reines Helenin unter Händen, während er es bei den in der zweiten Untersuchung veröffentlichten Analysen wahrscheinlich mit einem mehr oder weniger verunreinigten Helenin zu thun hatte. Der Mangel an Ausgangsmaterial verhinderte ihn, seine Arbeit fortzusetzen.

Kallen[1]) nahm auf Grund der von Gerhardt gewonnenen Resultate die Untersuchungen über das Helenin wieder auf. Er fand in dem nach Gerhardts Methode dargestellten Helenin zwei Körper: Alantkampher vom Schmelzpunkt 64° als Hauptprodukt, dem Kallen die Formel $C_{10}H_{16}O$ zuschreibt, und eine in geringer Menge auftretende Substanz, welcher er seinerseits den Namen Helenin giebt und welche bei 109° bis 110° schmelzen soll.

In einer folgenden Arbeit findet dann Kallen[2]), dass sein Alantkampher nicht rein, also keine einheitliche Substanz war. Neben der Hauptmasse befindet sich in der von Kallen in seiner ersten Arbeit als Alantkampher bezeichneten Substanz ein Öl, dem der Namen Alantol gegeben und die für den Alantkampher angenommene Formel $C_{10}H_{16}O$ nunmehr zugeschrieben wird. Für den vom Alantol befreiten Körper setzt darauf Kallen die ursprünglich von Gerhardt dem Helenin zugeschriebene Formel $C_{15}H_{20}O_2$ ein, ändert aber den von Gerhardt gebrauchten Namen Helenin in Alantsäureanhydrid um. Kallen hatte nämlich gefunden, dass der von ihm untersuchte Körper das

---

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. **6**, 1506.
2) Ber. d. deutschen chem. Ges. **9**, 154.

Anhydrid einer Säure ist, welche er als Alantsäure bezeichnet.

Weil nun alle Eigenschaften und Umwandlungen dieses Anhydrids darauf hindeuteten, dass dasselbe ein Lacton, also ein innerer Äther, sei, so unternahm ich es auf Veranlassung des Herrn Dr. Bredt, die Eigenschaften des Körpers näher zu untersuchen.

Was die Benennung dieses Körpers anbetrifft, so dürfte es, um Verwechselungen zu vermeiden, zu empfehlen sein, die Bezeichnung „Helenin" fallen zu lassen, da einerseits auch das Inulin zuweilen „Helenin" genannt wird und andererseits Gerhardt und Kallen mit demselben Namen beide etwas anderes bezeichnen. Für die von Gerhardt unter dem Namen Helenin beschriebene Substanz würde man zweckmässig eine ihrer Eigenschaft als Lacton entsprechende Bezeichnung einführen. Wie bereits bemerkt, gab Kallen der aus dem Helenin Gerhardts erhaltenen Säure den Namen Alantsäure; da nun durch nachfolgende Untersuchung erwiesen ist, dass das Helenin zur Alantsäure in derselben Beziehung steht wie ein Lacton zu seiner Oxysäure, so soll dieses Lacton die Bezeichnung Alantolacton erhalten.

I.

Der Beweis, dass der Körper ein Lacton ist, wurde folgendermaassen geführt:

1. Das Alantolacton, $C_{15}H_{20}O_2$, reagiert neutral, ist in Natriumcarbonat in der Kälte unlöslich, löst sich jedoch in der Wärme oder bei längerem Stehen in Alkali auf. — Eine Hydroxylgruppe ist in ihm nicht vorhanden, da es von Essigsäureanhydrid auch in der Wärme nicht angegriffen wird. Ein zu diesem Zweck angestellter Versuch gab unverändertes Lacton und Essigsäureanhydrid zurück.

Durch Erwärmen mit Alkali geht das Alantolacton in das Alkalisalz der Oxysäure über, gemäss der Gleichung:

$$C_{14}H_{20}\begin{matrix}O\\|\\CO\end{matrix} + NaOH = C_{14}H_{20}\begin{matrix}OH\\|\\COONa.\end{matrix}$$

2. Die freie Oxysäure ist in der Kälte ziemlich beständig, geht jedoch schon beim Erwärmen auf ihren Schmelzpunkt unter Wasserabspaltung in das Lacton zurück. Erwärmt man die freie Oxysäure mit destilliertem Wasser, so zersetzt sie sich, indem Lacton gebildet wird, während ein geringer Teil in Lösung geht, (welcher nach dem Auskrystallisieren auch teilweise aus Lacton besteht). Sehr schön lässt sich die Umwandlung der Oxysäure in das Lacton zeigen, wenn man eine heisse, klare, wässerige Lösung von Oxysäure mit einem Tropfen einer heissen, sehr verdünnten Mineralsäurelösung versetzt: es fällt dann sofort das in Wasser schwerer lösliche Lacton aus:

$$C_{14}H_{20}\begin{matrix}OH\\|\\COOH\end{matrix} = C_{14}H_{20}\begin{matrix}O\\|\\CO\end{matrix} + H_2O.$$

Diese letztere Erscheinung ist bei anderen Lactonen ebenfalls beobachtet worden, so beim Phenylbutyrolacton[1]) und beim Isocaprolactoïd[2]).

3. Der aus dem Silbersalz der Alantsäure mit Jodmethyl erhaltene Äther spaltet beim Erhitzen Methylalkohol ab, indem das Lacton zurückgebildet wird:

$$C_{14}H_{20}\begin{matrix}OH\\|\\COOCH_3\end{matrix} = C_{14}H_{20}\begin{matrix}O\\|\\CO\end{matrix} + CH_3OH.$$

Somit verhält sich der Alantsäuremethylester analog dem aus Valerolacton gewonnenen Äthylester der γ-Oxyvaleriansäure[3]).

1) Jayne, Ann. **216**, 97.
2) Erdmann, Ann. **228**, 104.
3) Neugebauer, Ann. **227**, 97.

4. a) Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak in der Kälte auf das Alantolacton erhält man das Amid der Oxysäure, nach der Formel:

$$C_{14}H_{20}\begin{matrix}O\\|\\CO\end{matrix} + NH_3 = C_{14}H_{20}\begin{matrix}OH\\|\\CONH_2\end{matrix}.$$

Es zeigt somit das Alantolacton die schon bei andern Lactonen, so beim Valerolacton[1]) und Phenylbutyrolacton[2]), beobachtete Eigenschaft, mit Ammoniak in das Amid der Oxysäure überzugehen[3]).

Gegen Alkalien verhält sich dieses Amid wie ein Säureamid, indem es unter Ammonikabspaltung verseift wird. — Das Amid giebt auch durch blosses Erhitzen Ammoniak wieder ab und bildet das Lacton zurück:

$$C_{14}H_{20}\begin{matrix}OH\\|\\CONH_2\end{matrix} = C_{14}H_{20}\begin{matrix}O\\|\\CO\end{matrix} + NH_3.$$

Hierin verhält sich das Amid ebenfalls wie die aus den vorhin genannten Lactonen dargestellten Amide.

b) Das Amid entsteht ferner durch Behandeln des aus dem Silbersalz der Alantsäure gewonnenen Äthylesters mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte, gemäss der Gleichung:

$$C_{14}H_{20}\begin{matrix}OH\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} + NH_3 = C_{14}H_{20}\begin{matrix}OH\\|\\CONH_2\end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Das so erhaltene Amid zeigt dieselben Eigenschaften wie das aus dem Lacton direkt gewonnene.

Mit Essigsäureanhydrid entsteht aus dem Amid

---

1) Neugebauer, Ann. **227**, 97.

2) Fittig, Ber. (1884), **17**, 201.

3) Mit Hülfe derselben Reaktion — Einwirkung von alkoholischem Ammoniak in der Kälte — erhält man auch aus dem Phtalid ein schön krystallisierendes Amid, welches in seinen Eigenschaften vollständig dem oben beschriebenen Alantsäureamid entspricht und noch näher untersucht werden soll.

ein acetyliertes Amid, Acetylalantsäureamid, wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$2\,C_{14}H_{20}\begin{matrix}OH\\CONH_2\end{matrix} + (C_2H_3O)_2O = 2\,C_{14}H_{20}\begin{matrix}OC_2H_3O\\CONH_2\end{matrix} + H_2O.$$

II.

Nachdem der Beweis erbracht war, dass in Gerhardts Helenin ein in der Natur vorkommendes, einfaches Lacton vorlag, schien es nicht uninteressant, dasselbe näher kennen zu lernen und zu versuchen, seine Constitution aufzuklären.

Das Alantolacton ist eine ungesättigte Verbindung; es addiert leicht Brom, worauf schon Gerhardt in seiner ersten Arbeit aufmerksam machte; und zwar ist das Lacton befähigt, zwei Moleküle Brom additionell aufzunehmen: bei langsamem Versetzen einer Lösung des Lactons in Chloroform mit der für zwei Moleküle Brom berechneten Menge verschwindet die Farbe des Broms vollständig. Es ist mir jedoch noch nicht gelungen, die so erhaltene Verbindung zu isolieren, da sie schon nach kurzer Zeit Bromwasserstoffsäure abspaltet.

Ebenso addiert das Alantolacton zwei Moleküle Chlor- bezw. Bromwasserstoff, und zwar zeigen die beiden doppelten Bindungen verschieden starke Anlagerungsfähigkeit; an die eine lässt sich der Halogenwasserstoff leicht, an die andere viel schwieriger addieren. In ätherischer Lösung wird zunächst nur eine doppelte Bindung, welche ich mit α- bezeichnen will, durch Chlor- bezw. Bromwasserstoff gesättigt. Die so erhaltenen α-Additionsprodukte zeigen sich ziemlich beständig; sie lassen sich auf ihren Schmelzpunkt und auch höher erhitzen, ohne sich zu zersetzen. Bei höherer Temperatur verlieren sie jedoch die addierten Gruppen und liefern das Lacton zurück. Die Sättigung beider

doppelten Bindungen durch Halogenwasserstoff lässt sich sehr gut in alkoholischer Lösung bewerkstelligen: durch Einleiten von gasförmiger Chlor- bezw. Bromwasserstoffsäure in eine kalte alkoholische Lösung des Lactons erhält man Alantolactondichlorhydrat bezw. -dibromhydrat. Diese Verbindungen sind weit weniger beständig als die Monohalogenwasserstoffadditionsprodukte; beim Erhitzen schmelzen sie unter Zersetzung.

Beim Kochen des Dichlorhydrats mit Alkohol wird ein Molekül Salzsäure abgespalten, und es bildet sich dasselbe Alantolacton-α-monochlorhydrat, welches man durch Addition von Salzsäure an Alantolacton in Äther gewinnen kann und welches seinerseits beim Kochen mit Alkohol sich nicht verändert.

Aus der freien Oxysäure erhält man durch Sättigen der kalten alkoholischen Lösung mit gasförmiger Salzsäure dasselbe Alantolactondichlorhydrat wie aus dem Lacton.

Ferner addiert das Lacton ein Molekül Wasserstoff. Der so erhaltene Körper zeigt wieder alle Eigenschaften eines Lactons: er bildet mit Alkali Salze und mit alkoholischem Ammoniak ein Amid. Dieses Hydroalantolacton ist auch noch additionsfähig; zwar findet im Äther keine Addition von Chlorwasserstoff mehr statt, wohl aber in alkoholischer Lösung. Man erhält mit gasförmiger Salzsäure in Alkohol ein Additionsprodukt durch Sättigen der noch gebliebenen doppelten Bindung; dasselbe zeigt ähnliche Eigenschaften wie die Dihalogenwasserstoffadditionsprodukte des Alantolactons; es zersetzt sich ebenso leicht durch Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt. Beide doppelte Bindungen durch Wasserstoff zu sättigen, ist mir nicht gelungen; aus dem Alantolactonmonochlorhydrat sowie aus dem Dichlorhydrat erhält man durch Reduktion mittelst Natriumamalgam dasselbe Hydroalantolacton. — Da sich das Hydro-

alantolacton analog verhält wie das Alantolactonmonochlorhydrat in bezug auf seine Additionsfähigkeit, da es sich ferner aus dem Monochlorhydrat darstellen lässt, so enthält es wahrscheinlich die beiden Wasserstoffatome an derjenigen doppelten Bindung, welche im Alantolactonmonochlorhydrat durch Salzsäure gesättigt ist.

Alle diese Additionsprodukte haben noch die Eigenschaften des Lactons beibehalten; sie sind ebenso unlöslich im Natriumcarbonat wie das Lacton, lösen sich jedoch beim Erhitzen mit Alkali, wobei die Halogenwasserstoffadditionsprodukte des Alantolactons die addierten Gruppen abspalten und Salze der Alantsäure bilden, während das Hydroalantolactonchlorhydrat in ein Salz der Hydroalantsäure übergeführt wird.

III.

Um zu Spaltungsprodukten des Alantolactons zu gelangen und dadurch wo möglich Einblick in die Constitution des Kohlenstoffskeletts zu gewinnen, habe ich sowohl Oxydationsversuche als auch die Destillation über Phosphorpentoxyd und über Zinkstaub ausgeführt. Zu einem abschliessenden Ergebnis haben jedoch meine Bemühungen noch nicht geführt. Über die wahrscheinlichen Beziehungen des Alantolactons zum Naphtalin einerseits und zum Santonin andererseits werde ich mich am Schluss meiner Abhandlung ausführlicher verbreiten.

Meine Untersuchung bezieht sich demnach auf folgende Hauptpunkte:

I.

Additionsprodukte des Alantolactons, erhalten durch Aufspaltung des Lactonringes.

1. Alantolacton,

2. Alantsäure, — Salze und Ester,
3. a) Alantsäureamid,
   α. aus Alantolacton,
   β. aus Alantsäureäthylester.
   b) Acetylalantsäureamid.
4. Rückbildung des Lactons
   a) aus Alantsäuremethylester.
   b) aus Alantsäureamid.

II.

Additionsprodukte des Alantolactons, erhalten durch Aufspaltung der doppelten Kohlenstoffbindungen.

1. Monohalogenwasserstoffadditionsproducte.
   a) Alantolactonmonochlorhydrat,
      α. aus dem Lacton,
      β. aus Alantolactondichlorhydrat.
   b) Rückbildung des Lactons aus dem Monochlorhydrat.
   c) Alantolactonmonobromhydrat.
2. Dihalogenwasserstoffadditionsproducte.
   a) Alantolactondichlorhydrat.
      α. aus dem Lacton,
      β. aus Alantsäure.
   b) Rückbildung des Lactons aus dem Dichlorhydrat.
   c) Alantolactondibromhydrat.
3. Hydroalantolacton.
      α. aus Alantolacton,
      β. aus Alantolactonmonochlorhydrat,
      γ. aus Alantolactondichlorhydrat.
4) Salze und Amid der Hydroalantsäure,
5) Hydroalantolactonchlorhydrat. — Rückbildung des Hydroalantolactons aus dem Chlorhydrat.

III.

Spaltungsprodukte des Alantolactons.

1. Destillation von Alantolacton mit Phosphorpentoxyd.
2. Destillation von Alantolacton mit Zinkstaub.

I.

Additionsprodukte des Alantolactons, erhalten durch Aufspaltung des Lactonringes.

1. Alantolacton,

Das von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig unter der Bezeichnung „Helenin, aus Alantöl“ bezogene Produkt zeigte im allgemeinen die schon von Gerhardt für das Helenin beschriebenen Eigenschaften.

Es wurde zum Zwecke der Reindarstellung des Lactons im Vacuum destilliert und ging bei einem Drucke von 10 mm bei 192° (Badtemperatur 205°—210°) über. Die in der Vorlage erstarrende Krystallmasse zeigte, auch nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, einen Schmelzpunkt von 76°, entgegen der Angabe von Kallen, wonach der Schmelzpunkt bei 66° liegen soll, während Gerhardt denselben bei 72° beobachtet hatte. Auch die durch Destillation mit Wasserdämpfen aus dem Handelsprodukt erhaltene Krystallmasse zeigte denselben Schmelzpunkt. Der von mir für das destillierte Alantolacton beobachtete Schmelzpunkt von 76° kehrte auch bei dem aus den Derivaten zurückgewonnenen Alantolacton wieder, bei dem doch von einer Verunreinigung, wie sie Kallen für das Helenin Gerhardts annimmt, nicht die Rede sein kann. Gerhardt hat somit, nach dem Schmelzpunkt seines Helenins zu urteilen, fast reines Alantolacton unter Händen gehabt.

Das im Vacuum destillierte Produkt zeigte bei der Verbrennung auf die Formel $C_{15}H_{20}O_2$ gut stimmende Zahlen:

I. 0,2381 g Substanz gaben 0,1887 g H_2O und 0,6784 g CO_2;

II. 0,2345 g Substanz lieferten 0,1902 g H_2O und 0,6666 g CO_2;

III. 0,2381 g Substanz gaben 0,1875 g H_2O und 0,6744 gr CO_2.

Berechnet für $C_{15}H_{20}O_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
H = 8,62	8,81	9,01	8,75
C = 77,59	77,70	77,53	77,25
O = 13,79			
100,00			

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult ergab folgendes Resultat:

0,9378 g Substanz gaben bei 92,06 g Eisessig eine Depression von $0^0,17 = 0,167$ molekul. Depression:

Ber. für $C_{15}H_{20}O_2$:	Gefunden:
232	233.

Das Alantolacton ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol und Petroläther leicht löslich, kaum löslich in heissem Wasser. Aus verdünntem Alkohol kann man es leicht in schönen, weissen Nadeln erhalten. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig, besonders bei Zusatz von etwas Mineralsäure, weil dann die durch längeres Erhitzen mit Wasser sich bildende freie Oxysäure sofort wieder ins Lacton zurückgeführt wird.

In Natriumcarbonat ist das Alantolacton in der Kälte unlöslich. Beim Erwärmen mit Alkali löst es sich zu Salzen der entsprechenden Oxysäure, der Alantsäure, auf:

$$C_{14}H_{20}\begin{matrix}O\\|\\CO\end{matrix} + KOH = C_{14}H_{20}\begin{matrix}OH\\COOK.\end{matrix}$$

2. Alantsäure,

$$C_{14}H_{20}\begin{matrix}OH\\COOH.\end{matrix}$$

Die freie Alantsäure erhält man durch Zersetzung der alantsauren Salze in der Kälte mit verdünnter Salzsäure:

$$C_{14}H_{20}\begin{matrix}OH\\COOK\end{matrix} + HCl = C_{14}H_{20}\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} + KCl.$$

Wenn man in Eis arbeitet und die Mineralsäure in ungenügender Menge zusetzt, so erhält man ein ganz reines, lactonfreies Produkt. Dasselbe ergab, nach längerem Liegen an der Luft, bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0,2351 g Substanz gaben 0,1948 g H_2O und 0,6198 g CO_2.

Ber. für $C_{15}H_{22}O_3$:	Gefunden:
H = 8,80	9,20
C = 72,00	72,11.
O = 19,20	
100,00	

Die Alantsäure zeigt die schon von Kallen[1]) beschriebenen Eigenschaften. Sie schmilzt bei 94° unter Zersetzung bezw. Wasserabspaltung. Sie besitzt somit ein analoges Verhalten mit der dem Phtalid entsprechenden Oxysäure, der Oxymethylbenzoësäure[2]).

In Natriumcarbonat ist die Säure leicht löslich, desgleichen in Alkohol und Äther. Beim Erwärmen mit Wasser zersetzt sie sich zum grössten Teil; aus der heissen, wässerigen Lösung fallen feine Kryställchen aus, welche aus Alantsäure bestehen, die jedoch teilweise durch Lacton verunreinigt ist. Beim Versetzen einer klaren, heissen, wässerigen Lösung mit einigen

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. **9**, 155.
2) Hessert, Ber. **10**, 1446.

Tropfen einer heissen, sehr verdünnten Lösung einer Mineralsäure fällt sofort das Lacton aus, welches in heissem Wasser schwerer löslich ist als die Oxysäure.

Die von mir untersuchten Salze der Alantsäure sind das Barium-, Calcium- und Silbersalz, von denen Barium- und Silbersalz schon von Kallen dargestellt wurden.

Alantsaurer Baryt,
$(C_{15}H_{21}O_3)_2Ba + 5H_2O$.

Aus der neutralen Lösung des Natronsalzes[1]) der Alantsäure fällt mit Bariumchlorid das Bariumsalz der Alantsäure als weisser Niederschlag aus. Derselbe ist in heissem Wasser löslich und fällt beim Erkalten in Form von kleinen, sternförmig gruppierten, weissen Kryställchen aus.

Seine Analyse ergab:

I. 0,1483 g des lufttrockenen Salzes gaben beim Erhitzen auf 120° 0,0188 g H_2O und 0,0476 g SO_4Ba;

II. 0,5050 g derselben Substanz gaben beim Erhitzen auf 120° 0,0635 g H_2O und 0,1585 g SO_4Ba.

Berechnet für $(C_{15}H_{21}O_3)_2Ba + 5H_2O$:	Gefunden: I.	II.
$H_2O = 12,4$	12,67	12,57
$Ba = 18,87$	18,87	18,46.

0,2519 g getrocknetes Salz ergaben 0,0932 g SO_4Ba:

Ber. für $(C_{15}H_{21}O_3)_2Ba$:	Gefunden:
$Ba = 21,6$	21,75.

Durch längeres Kochen der Lösung des Bariumsalzes unter Einleitung von Kohlensäure wird das Salz langsam zersetzt. In ähnlicher Weise zersetzen sich die Bariumsalze der dem Butyrolacton[2]), dem α-Äthyl-

1) Das Natronsalz wurde erhalten durch Lösen von Alantolacton in Natronhydrat und Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure.

2) Chanlaroff, Ann, **226**, 340.

butyrolacton[1]), dem Campholacton[2]) entsprechenden Oxysäuren beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösungen unter Abscheidung von Bariumcarbonat, ferner die Bariumsalze der α-Methyl-[3]), α-Äthyl-γ-oxyvaleriansäure[4]), u. s. w., an der Luft.

Alantsaures Calcium,

$(C_{15}H_{21}O_3)_2Ca + 6H_2O$.

Das Calciumsalz wurde ebenfalls aus der neutralen Lösung des Natronsalzes, und zwar beim Versetzen mit Calciumchlorid, als weisser Niederschlag erhalten, welcher aus heissem Wasser umkryllisiert und in Form von feinen Kryställchen erhalten werden konnte. Es ist leichter löslich in Wasser als das Bariumsalz.

Die Analysen ergaben:

I. 0,3630 g lufttrockene Substanz ergaben, bei 110° getrocknet, 0,0628 g H_2O und 0,0743 g $CaSO_4$;

II. 0,2845 g Substanz gaben, bei 110° getrocknet, 0,0485 g H_2O und 0,0587 g $CaSO_4$.

Berechnet für $(C_{15}H_{21}O_3)_2Ca + 6H_2O$:	Gefunden: I.	II.
$H_2O = 16{,}72$	17,30	17,05
$Ca = 6{,}19$	6,02	6,07.

Alantsaures Silber,

$C_{14}H_{20}{<}^{OH}_{COOAg}$.

Beim Fällen der concentrierten neutralen Lösung des Natronsalzes (erhalten durch Lösung des Alantolactons mit Cl-freiem Natronhydrat und Neutralisieren

1) Chanlaroff, Ann. **226,** 340.
2) Woringer, Ann. **227,** 12.
3) Gottstein, Ann. **216,** 34.
4) Young, Ann. **216,** 42.

mit verdünnter NO_3H) mittelst Silbernitrat fällt das Silbersalz schleimig aus. Man erhält es am besten durch Fällen der auf 55° erwärmten neutralen Lösung des Natronsalzes. In diesem Falle stellt das Silbersalz ein krystallinisches Pulver dar. Aus der stark verdünnten Lösung des Natronsalzes erhält man auch in der Kälte ein gut auswaschbares Silbersalz, aber wegen verhältnismässiger Löslichkeit des letzteren nur eine geringe Ausbeute.

Das alantsaure Silber schwärzt sich erst bei längerem Liegen am Lichte; auch beim Erhitzen mit Wasser tritt Zersetzung ein. Es ist löslich in Äthyläther.

Die Silberbestimmungen gaben folgende Zahlen:

I. 0,4569 g Silbersalz gaben 0,1382 g Ag;

II. 0,4040 g Substanz ergaben 0,1218 g Ag.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{15}H_{21}O_3Ag$:	I.	II.
Ag = 30,3	30,25	30,15.

Alantsäure-Methylester,

$$C_{14}H_{20}\begin{matrix}\nearrow OH \\ \searrow COOCH_3\end{matrix}.$$

Der Methylester der Alantsäure wurde erhalten durch Zersetzung des alantsauren Silbers mit Methyljodid.

Zu diesem Behufe wurde das gut im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknete Silbersalz mit trocknem Äther übergossen, worin es sich löste, dann das Dreifache der berechneten Menge Methyljodid zugegeben. Die Flüssigkeit erwärmte sich, und schon nach wenigen Minuten hatte sich alles Jodsilber niedergeschlagen. Nach 24stündigem Stehen wurde vom Jodsilber abfiltriert, mit trocknem Äther nachgewaschen und dann der Äther sowie das überschüssige Methyljodid im Vacuum abgedunstet. Nachdem fast das ganze Lösungs-

mittel verdunstet war, bildeten sich in der dicklichen Flüssigkeit feine Kryställchen, welche nach einigem Stehen die ganze Masse anfüllten.

Die erhaltene Krystallmasse wurde mit wenig trockenem Petroläther, worin sie weniger leicht löslich ist als in anderen Lösungsmitteln, gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet.

Die Analyse des so erhaltenen Alantsäure-Methylesters zeigte für die Formel $C_{15}H_{21}O_3.CH_3$ stimmende Zahlen:

I. 0,2297 g Substanz gaben 0,1888 g H_2O und 0,6095 g CO_2;

II. 0,1875 g Substanz gaben 0,1500 g H_2O und 0,4995 g CO_2.

Berechnet für $C_{15}H_{21}O_3.CH_3$:	Gefunden: I.	II.
H = 9,09	9,13	8,89
C = 72,73	72,38	72,66.
O = 18,18		
100,00		

Der Alantsäuremethylester schmilzt bei 83°. Er ist sehr leicht löslich in Chloroform, Methylalkohol, Äther, Essigäther, Benzol, Aceton und Eisessig, etwas schwerer in Petroläther.

Alantsäure-Äthylester,

$$C_{14}H_{20}\begin{cases}OH\\COOC_2H_5.\end{cases}$$

Der Äthylester der Alantsäure wurde auf dieselbe Weise wie der Methylester erhalten.

Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,2188 g Substanz gaben 0,1832 g H_2O und 0,5898 g CO_2;

II. 0,1994 g Substanz ergaben 0,1650 g H_2O und 0,5345 g CO_2.

Berechnet für $C_{15}H_{21}O_3C_2H_5$:	Gefunden: I.	II.
H = 9,35	9,30	9,19
C = 73,38	73,06	73,10.
O = 17,27		
100,00		

Der Alantsäureäthylester schmilzt bei 79°—80° und ist in fast allen Lösungsmitteln ebenso leicht löslich wie der Methylester.

3. a) Alantsäureamid,

$$C_{14}H_{20}\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CONH_2\end{matrix}.$$

a. Das schon von Kallen[1]) untersuchte Produkt wurde von mir durch Auflösen von Alantolacton in kalt gesättigtem alkoholischem Ammoniak dargestellt. Nach 1—2stündigem Stehen fällt das Amid in Form von feinen Nädelchen aus, welche bald die ganze Flüssigkeit als eine compacte Masse anfüllen. Durch Absaugen der Krystalle, Auswaschen mit Alkohol und Umkrystallisieren aus heissem absolutem Alkohol erhält man dieselben rein.

Eine Stickstoffbestimmung gab für $C_{14}H_{20}.OH.CONH_2$ stimmende Zahlen:

0,2175 g Substanz gaben 11,5 ccm N bei 20,5° und 750 mm.

Ber. für $C_{15}H_{23}O_2N$:	Gefunden:
N = 5,62	5,95.

Ich fand, dass das Alantsäureamid bei 197° unter Zersetzung schmilzt, während Kallen „ca. 210°“ angiebt. In kaltem Alkohol ist das Amid sehr schwer löslich, in heissem besser.

Bringt man das Alantsäureamid in eine Lösung

1) Ber. **9**, 155.

von gasförmiger Salzsäure in absolutem Alkohol, so löst es sich schnell auf. Man erhält eine in Alkohol leicht lösliche Verbindung, welche mit Wasser ausgefällt werden kann. Das so gewonnene Salz enthält, wie schon von Kallen angegeben, auf zwei Moleküle Amid ein Molekül Salzsäure, verhält sich also genau so wie die aus Acetamid [1]), Glycocoll [2]), Alanin [3]) und Propionamid [4]) erhaltenen Verbindungen mit Salzsäure.

0,2265 g Substanz gaben 0,0625 g AgCl.

Ber. für $(C_{15}H_{23}O_2N)_2HCl$:	Gefunden:
Cl = 6,62	6,85.

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei ca. 150°, wobei sich der Körper zersetzt. Derselbe giebt auch ein schon von Kallen beschriebenes Platindoppelsalz, welchem also eine ähnliche Zusammensetzung zukommt wie dem von Strecker [3]) dargestellten Platindoppelsalz des salzsauren Alanins.

β. Da das Alantolacton als der innere, der Alantsäureäthylester als äusserer Äther der Alantsäure aufzufassen ist, so wird es einleuchtend, dass aus beiden beim Behandlen mit alkoholischem Ammoniak dasselbe Amid entstehen kann:

$$C_{14}H_{20}\begin{cases}O\\|\\CO\end{cases} + NH_3 = C_{14}H_{20}\begin{cases}OH\\CONH_2\end{cases}$$

$$C_{14}H_{20}\begin{cases}OH\\COOC_2H_5\end{cases} + NH_3 = C_{14}H_{20}\begin{cases}OH\\CONH_2\end{cases} + C_2H_5OH.$$

Löst man den Äthylester der Alantsäure in alkoholischem Ammoniak und lässt in der Kälte stehen, so fällt schon nach wenigen Stunden das Amid in derselben Form aus wie bei der Darstellung aus dem Lacton.

1) Strecker, Ann. **103,** 321.
2) Kraut u. Hartmann, Ann. **133,** 100.
3) Strecker, Ann. **75,** 35.
4) Sestini, Z., **1871,** 34.

Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle des Alantsäureamids gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2064 g Substanz gaben 0,1734 g H_2O und 0,5513 g CO_2;

II. 0,2010 g Substanz gaben 0,1690 g H_2O und 0,5316 g CO_2.

Berechnet für $C_{14}H_{20}.OH.CONH_2$:		Gefunden: I.	II.
H =	9,24	9,33	9,34
C =	72,29	72,84	72,13.
N =	5,62		
O =	12,85		
	100,00		

Das aus dem Alantsäureäthylester gewonnene Amid schmilzt bei 194° unter Zersetzung und zeigt dieselben Eigenschaften wie das aus dem Lacton erhaltene.

Dass im Alantsäureamid ein Säureamid vorliegt, zeigt seine Eigenschaft, beim Kochen mit Alkali Ammoniak abzuspalten und in ein Salz der Oxysäure überzugehen, welches seinerseits beim Zersetzen mit Mineralsäure leicht das Lacton liefert.

Beim Erhitzen von 5 g Alantsäureamid mit einer Lösung von 1 g Kalihydrat tritt Ammoniakentwicklung ein; rotes Lakmuspapier wird gebläut, und der Ammoniakgeruch ist deutlich wahrnehmbar. Die Zersetzung geht jedoch nur langsam vor sich. Nachdem alles in Lösung gegangen war, wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei ein Niederschlag entstand, der erwärmt, abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Die zuerst erhaltenen Krystalle zeigten den für $(C_{14}H_{20}.OH.CONH_2)_2HCl$ beobachteten Schmelzpunkt (150° unter Zersetzung), die in Alkohol leichter löslichen den dem Alantolacton zukommenden von 76°.

b. Acetylalantsäureamid,

$C_{14}H_{20}\begin{cases}OC_2H_3O\\CONH_2\end{cases}$ oder $C_{14}H_{20}\begin{cases}OH\\CONH.C_2H_3O.\end{cases}$

Aus dem Alantsäureamid kann man leicht durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid zu einem Acetylprodukt gelangen. Löst man Alantsäureamid in Essigsäureanhydrid auf, so erwärmt sich die Flüssigkeit schon nach zwei Minuten und momentan fällt eine schwer lösliche, krystallinische Verbindung aus.

Zum Zwecke ihrer Darstellung wurden 10 g Amid in einem Rohr mit 20 g Essigsäureanhydrid in der Kälte in Lösung gebracht, worauf bald die Ausscheidung einer Krystallmasse stattfand. Dann wurde das Rohr zugeschmolzen und 5 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, wobei alles in Lösung ging, jedoch beim Erkalten wieder ausfiel. Nach Öffnen des Rohres wurde das unter Erwärmen und Zusatz von Eisessig gelöste Rohprodukt umkrystallisiert.

Die erhaltenen verfilzten Nadeln gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2367 g Substanz gaben 0,1850 g H_2O und 0,6065 g CO_2;

II. 0,4899 g Substanz lieferten 21 ccm N bei 16,8° und 760 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{20}.OC_2H_3O.CONH_2$:	Gefunden: I.	II.
H = 8,59	8,68	—
C = 70,10	69,88	—
N = 4,81	—	4,98.
O = 16,50		
100,00		

Das Acetylalantsäureamid schmilzt unter Zersetzung bei 179°, ist leicht in heissem, schwer in kaltem Eisessig und Essigsäureanhydrid löslich.

4. Rückbildung des Alantolactons.

Eine ähnliche Spaltung wie die Alantsäure, aus welcher sich mit grosser Leichtigkeit das Lacton zurückbildet, erleiden auch ihre Äther und das Amid, indem erstere unter Abspaltung von Alkohol das Lacton regenerieren, während letzteres in Ammoniak und Lacton zerfällt.

a) Alantolacton aus Alantsäuremethylester.

Es wurde bereits bemerkt, dass sich der Äther der Alantsäure beim Erhitzen zersetzt.

4 gr Alantsäuremethylester wurden auf 170° bis 180° erhitzt. Schon bei 130° trat Zersetzung ein, und in der gut gekühlten Vorlage sammelte sich eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei längerem Erwärmen auf 170—180° nicht mehr zunahm. Die übergegangene Flüssigkeit war von geistigem Geruch und zeigte einen Siedepunkt von 67° (Methylalkohol 66°). Um die Bildung von Methylalkohol mit Sicherheit festzustellen, wurde er in den Benzoësäureester übergeführt. Zu diesem Behufe wurde die Flüssigkeit mit Benzoylchlorid versetzt, gelinde erwärmt, dann mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung über $CaCl_2$ getrocknet. Nach Abdunsten des Äthers im Vacuum lag der Siedepunkt des Reaktionsproduktes bei 195°, während der Benzoësäuremethylester bei 199° siedet. — Es hatte sich mithin Methylalkohol aus dem Methylester abgespalten.

Die im Kolben zurückgebliebene Masse wurde im Vacuum destilliert und ging dabei unter einem Drucke von 11 mm bei 193°, dem Siedepunkt des Alantolactons, über. Das in der Vorlage krystallinisch erstarrende Destillat wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und zeigte den für Alantolacton gefundenen Schmelzpunkt von 76°.

b) Alantolacton aus Alantsäureamid.

5 gr Alantsäureamid wurden längere Zeit auf 200° erhitzt, wobei starke Ammoniakentwickelung stattfand. Der Rückstand wurde im Vacuum destilliert, wobei das zurückgebildete Alantolacton unter einem Drucke von 11 mm bei 193° überging. Nach dem Umkrystallisieren des in der Vorlage ölig angesammelten, aber nach dem Berühren mit einem Spatel festgewordenen Destillates aus verdünntem Alkohol ergaben die Krystallnadeln den Schmelzpunkt 75° (Alantolacton 76°).

II.

Additionsprodukte des Alantolactons, erhalten durch Aufspaltung der doppelten Kohlenstoffbindungen.

1. Monohalogenwasserstoffadditionsprodukte.

a) Alantolactonmonochlorhydrat, $C_{15}H_{20}O_2.HCl$.

a. Aus Alantolacton. Löst man Alantolacton in Äther und leitet in die gekühlte Lösung trockenen Chlorwasserstoff, so erhält man bei langsamem Verdunsten des Äthers im Exsiccator schöne, lange Nadeln, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 90-prozentigem Alkohol in langen, compacten Nadeln erhalten werden können und auf die Formel $C_{15}H_{20}O_2.HCl$ gut stimmende Zahlen ergaben:

I. 0,2105 g Substanz gaben 0,1536 g H_2O und 0,5174 g CO_2;

II. 0,2043 g Substanz lieferten 0,1076 g AgCl;

III. 0,2420 g Substanz gaben 0,1282 g AgCl;

Berechnet für $C_{15}H_{20}O_2.HCl$:	Gefunden: I.	II.	III.
H = 7,82	8,10	—	—
C = 67,04	67,04	—	—
Cl = 13,22	—	13,03	13,12.
O = 11,92			
100,00			

Kallen[1]) hat durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf eine alkoholische Lösung von Alantsäure ein Produkt bekommen, welches mit dem von mir aus dem Lacton dargestellten Monochlorhydrat wahrscheinlich identisch ist. Der von Kallen erhaltene Körper soll bei 140° unter HCl-Entwickelung schmelzen, während mein Monochlorhydrat den Schmelzpunkt 117° zeigt, ohne dass Zersetzung stattfindet. Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine alkoholische Lösung von Alantsäure gelangte ich zu einem Dichlorhydrat, welches später beschrieben werden soll.

Das von mir dargestellte Alantolactonmonochlorhydrat schmilzt bei 117° und zersetzt sich erst beim Erhitzen auf 150°. Es ist in kaltem Alkohol schwer löslich, leichter in heissem.

β. Aus Alantolactondichlorhydrat. Zu demselben Monochlorhydrat gelangt man aus dem später zu beschreibenden Dichlorhydrat. — Erhitzt man nämlich das Alantolactondichlorhydrat zwei bis drei Stunden mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler, so wird ein Molekül Salzsäure abgespalten und das Dichlorhydrat vollständig in Monochlorhydrat übergeführt. Das erhaltene Alantolactonmonochlorhydrat zeigt dieselben Eigenschaften wie das aus dem Lacton direkt darge-

1) Ber. **9**, 155.

stellte, schmilzt bei 117° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2198 g Substanz ergaben 0,1552 g H_2O und 0,5369 g CO_2;

II. 0,3093 g Substanz lieferten 0,1616 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{20}O_2 . HCl$:	Gefunden: I.	II.
H = 7,82	7,85	—
C = 67,04	66,66	—
Cl = 13,22	—	12,97.
O = 11,92		
100,00		

Beim Kochen mit Alkohol wird das Alantolactonmonochlorhydrat nicht verändert: nach achtstündigem Erhitzen von Monochlorhydrat mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler krystallisierte wieder alles Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 117° aus.

b) Rückbildung des Alantolactons aus dem Monochlorhydrat.

Das Alantolactonmonochlorhydrat spaltet erst beim Erhitzen auf 150°—160° Salzsäure ab und giebt hierbei das Lacton zurück.

6 g $C_{15}H_{20}O_2 . HCl$ wurden auf 150°—160° erhitzt; der Zersetzungspunkt der Verbindung liegt bei 150°. Durch Erhitzen konnte alle Salzsäure ausgetrieben werden. Darauf wurde der Rückstand im Vacuum destilliert. Die Substanz ging beim Siedepunkt des Alantolactons, unter einem Druck von 13 mm bei 195°, über und wurde in der Vorlage als krystallinische Masse aufgefangen. Das Destillat war chlorfrei und wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die erhaltenen weissen Nadeln zeigten einen Schmelzpunkt von 75° (Alantolacton 76°).

c) Alantolactonmonobromhydrat,
$C_{15}H_{20}O_2 . HBr$.

Analog der Einwirkung von Chlorwasserstoff verhält sich auch Bromwasserstoff gegenüber Alantolacton. In ätherischer Lösung tritt zunächst nur ein Molekül Bromwasserstoff in das Lacton ein.

Die nach Einleiten von Bromwasserstoff in eine gekühlte, ätherische Lösung von Alantolacton und Abdunsten des Lösungsmittels erhaltene, aus Alkohol umkrystallisierte Verbindung zeigt ähnliche Eigenschaften wie das Monochlorhydrat. Sie ist in kaltem Alkohol schwer, in warmem leicht löslich und schmilzt bei 106°, ohne Zersetzung zu erleiden. Bei höherer Temperatur verliert sie ihren Bromwasserstoff.

Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

I. 0,2127 g Substanz lieferten 0,1263 g AgBr;
II. 0,2082 g Substanz gaben 0,1292 g H_2O und 0,4382 g CO_2.

Berechnet für $C_{15}H_{20}O_2 . HBr$:	Gefunden I.	II.
H = 6,71	—	6,89
C = 57,51	—	57,40
Br = 25,56	25,27	—
O = 10,22		
100,00		

2. Dihalogenwasserstoffadditionsprodukte.

a) Alantolactondichlorhydrat,
$C_{15}H_{20}O_2(HCl)_2$.

Die zweite doppelte Bindung in dem Alantolacton ist viel schwieriger durch Halogenwasserstoff zu sättigen. Die an sie addierten Gruppen spalten sich auch viel leichter wieder ab.

a. Aus Alantolacton. In der Hoffnung, den Äther der Alantsäure oder, wie bei Isocaprolacton [1]), den gechlorten Äther zu erhalten, hatte ich ursprünglich Salzsäure in die kalte, alkoholische Lösung des Lactons eingeleitet. Der erhaltene Körper erwies sich jedoch als ein Additionsprodukt von zwei Molekülen Chlorwasserstoff an Alantolacton.

Der Versuch wurde folgendermaassen ausgeführt: Alantolacton wurde in der Kälte in absolutem Alkohol gelöst und unter guter Kühlung getrocknetes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Nach vollständiger Sättigung der Lösung wurde das Gemisch in einen Kolben gegossen und im Vacuum ein Teil des Alkohols abdestilliert. Schon nach kurzer Zeit fielen kleine Nädelchen des neuen Körpers aus, von denen abfiltriert und dann weiter in der Kälte Alkohol abgesaugt wurde. Bei weiterem Eindunsten schieden sich keine Krystalle, sondern ein Öl ab, das sich nicht unzersetzt destillieren liess, sondern dabei Salzsäure abspaltete. Das aus diesem Öl gewonnene chlorfreie Destillat gab bei der Analyse keine auf eine bestimmte Formel passenden Zahlen. — Die erhaltenen Krystalle wurden durch gelindes Erwärmen aus Alkohol umkrystallisiert und in Form von Nadeln oder Blättchen erhalten. Beide Arten von Krystallen zeigten dasselbe Verhalten.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

I. 0,2475 g Substanz gaben 0,1655 g H_2O und 0,5335 g CO_2;

II. 0,2280 g Substanz ergaben 0,1525 g H_2O und 0,4930 g CO_2;

III. 0,3080 g Substanz lieferten 0,2885 g AgCl;

IV. 0,2280 g Substanz gaben 0,2112 g AgCl;

V. 0,1120 g Substanz gaben 0,1050 g AgCl.

1) Bredt, Ber. (1886) **19**, 513.

Berechnet für	Gefunden:				
$C_{15}H_{20}O_2(HCl)_2$:	I.	II.	III.	IV.	V.
H = 7,21	7,43	7,43	—	—	—
C = 59,02	58,80	58,97	—	—	—
Cl = 23,28	—	—	23,17	23,0	23,19
O = 10,49					
100,00					

Das Alantolactondichlorhydrat zersetzt sich bei 127°—134° unter Schmelzen; es ist in Alkohol löslich. Durch längeres Kochen mit Alkohol geht es in das Monochlorhydrat unter Abspaltung von einem Molekül HCl über (s. dieses).

Es hätte nun die Möglichkeit vorliegen können, dass bei der Aufnahme des zweiten Moleküls Chlorwasserstoff der Lactonring im Alantolacton gesprengt werde. Hierdurch wäre man entweder zu einer gechlorten Säure oder zu einem Säurechlorid gelangt. Beide Möglichkeiten sind jedoch ausgeschlossen, da das erhaltene Produkt weder den Charakter einer Säure noch den eines Säurechlorids trägt. Es ist in Natriumcarbonat in der Kälte ebenso unlöslich wie das Alantolacton und spaltet auch beim Erwärmen mit Wasser keine Salzsäure ab. Es liegt somit ein Dichlorwasserstoffadditionsprodukt des Alantolactons vor.

β. Aus Alantsäure. Zu derselben Verbindung gelangt man auch durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Alantsäure.

7 g Alantsäure wurden in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit Chlorwasserstoff in der Kälte gesättigt. Die nach dem Absaugen des Alkohols erhaltenen Krystalle wurden aus warmem Alkohol umkrystallisiert.

Sie zersetzten sich beim Erwärmen auf 125° und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2074 g Substanz lieferten 0,1412 g H_2O und 0,4522 g CO_2;

II. 0,2150 g Substanz gaben 0,1994 g AgCl;

III. 0,2167 g Substanz ergaben 0,2028 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{20}O_2(HCl)_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
H = 7,21	7,56	—	—
C = 59,02	59,46	—	—
Cl = 23,28	—	23,02	23,23.
O = 10,49			
100,00			

b) Rückbildung des Alantolactons aus dem Dichlorhydrat.

Durch Erhitzen verliert das Alantolactondichlorhydrat beide Moleküle Salzsäure, desgleichen beim Kochen mit Alkali, und geht hierbei in das Lacton zurück.

a. Durch Erhitzen. 10 g $C_{15}H_{20}O_2(HCl)_2$ wurden längere Zeit auf 160° erhitzt, wobei reichliche Salzsäureentwickelung stattfand. Nach beendigter Gasentwickelung wurde im Vacuum destilliert, aber erst nach mehrmaliger Destillation war das erhaltene Destillat frei von Chlor. Der Siedepunkt desselben lag unter einem Drucke von 13 mm bei 196° (Badtemperatur 215°). Das Destillat wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; die erhaltenen Nadeln zeigten den Schmelzpunkt von 75° und für Alantolacton gut stimmende Zahlen:

0,2384 g Substanz lieferten 0,1874 g H_2O und 0,6761 g CO_2.

Ber. für $C_{15}H_{20}O_2$:	Gefunden:
H = 8,62 %	8,73
C = 77,59	77,34.
O = 13,79	
100,00	

β. Alantolacton aus dem Dichlorhydrat durch Kochen mit Kalilauge. Die Abspaltung des Chlorwasserstoffs aus Alantolactondichlorhydrat wird besser durch Kochen mit Kalilauge als durch Destillation erreicht:

5 g $C_{15}H_{20}O_2(HCl)_2$ wurden mit verdünnter Kalilauge am Rückflusskühler erhitzt, bis Lösung eingetreten war. Die noch warme Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sich eine weisse, bröckliche Masse abschied, welche nach dem Auswaschen mit Wasser aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Die erhaltenen nadelförmigen Krystalle enthielten kein Chlor mehr und zeigten einen Schmelzpunkt von 78°.

Kallen[1]) will auf diese Weise aus dem von ihm aus der Alantsäure mit Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung gewonnenen Monochlorhydrat durch Kochen mit Kalilauge eine Dialantsäure erhalten haben. Dieselbe hat er jedoch nicht analysiert, sondern nur das aus ihr gewonnene Silbersalz. Diese vermeintliche Dialantsäure ist nun nichts anderes als Alantolacton, wie einerseits schon ihr Schmelzpunkt beweist, während andererseits das von Kallen analysierte Silbersalz von der vermeintlichen Formel $C_{30}H_{10}O_5Ag_2$ ebenso gut auf alantsaures Silber stimmt.

Die Verbrennung der von mir gewonnenen Krystalle vom Schmelzpunkt 78° bestätigte die Annahme, dass Alantolacton vorliege:

1) Ber. **9**, 155.

0,2256 g Substanz gaben 0,1774 g H_2O und 0,6390 g CO_2.

Ber. für $C_{15}H_{20}O_2$:	Gefunden:
H = 8,62%	8,74
C = 77,59	77,25.
O = 13,79	
100,00	

c) Alantolactondibromhydrat,
$C_{15}H_{20}O_2(HBr)_2$.

Ebenso wie das Alantolacton zwei Moleküle Chlorwasserstoff aufzunehmen vermag, so addiert es auch in alkoholischer Lösung zwei Moleküle Bromwasserstoff.

Nach Einleiten von Bromwasserstoff in eine gut gekühlte alkoholische Lösung von Alantolacton und Abdunsten des Alkohols im Vacuum fallen bald Krystalle des Additionsproduktes aus. Die erhaltenen Krystalle wurden über Schwefelsäure und Natronkalk im Vacuumexsiccator getrocknet und analysiert:

I. 0,2438 g Substanz gaben 0,1270 g H_2O und 0,4104 g CO_2;

II. 0,2445 g Substanz gaben 0,2335 g BrAg.

Berechnet für $C_{15}H_{20}O_2(HBr)_2$:	Gefunden: I.	II.
H = 5,58	5,79	—
C = 45,69	45,90	—
Br = 40,61	—	40,64
O = 8,12		
100,00		

Das Alantolactondibromhydrat zersetzt sich bei ca. 117° unter Schmelzen und Bromwasserstoffabspaltung; es ist in warmem Alkohol ziemlich löslich. Von Natriumcarbonat wird es in der Kälte nicht gelöst.

3. Hydroalantolacton,

$$C_{14}H_{20}.H_2\begin{matrix}O\\|\\CO\end{matrix}.$$

Eine der doppelten Bindungen des Alantolactons ist leicht befähigt, Wasserstoff zu addieren; und zwar erhält man dieses Wasserstoffadditionsprodukt, das Hydroalantolacton, durch Reduktion des Alantolactons mittelst Natriumamalgam, ferner aus Alantolactonmonochlorhydrat und Dichlorhydrat.

a. Aus Alantolacton. Reduziert man Alantolacton in der Kälte mit einem Ueberschuss von Natriumamalgam, indem man das Lacton in Wasser suspendiert und ohne Zusatz von Mineralsäure 3 procentiges Natriumamalgam einträgt, so hat sich nach 8—10 Tagen alles Lacton aufgelöst unter Bildung des Natriumsalzes der Hydroalantsäure. Beim Ansäuern der Lösung fällt ein weisser Niederschlag aus, der mit der Flüssigkeit auf dem Wasserbade erhitzt wurde, um die Säure in das ihr entsprechende Lacton überzuführen. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und die erhaltene Krystallmasse aus heissem Alkohol umkrystallisiert.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich schöne, weisse Nadeln des Hydroalantolactons, deren Analysen auf die Formel $C_{15}H_{22}O_2$ stimmten:

I. 0,2350 g Substanz lieferten 0,2009 g H_2O und 0,6606 g CO_2.

II. 0,2115 g Substanz gaben 0,1840 g H_2O und 0,5963 g CO_2.

Berechnet für $C_{15}H_{22}O_2$:	Gefunden: I.	II.
H = 9,40	9,50	9,67
C = 76,92	76,67	76,89.
O = 13,68		
100,00.		

Das Hydroalantolacton schmilzt constant bei 123°.

Es lässt sich unzersetzt destillieren und siedet bei einem Drucke von 13 mm bei 195°; das Destillat zeigt ebenfalls den Schmelzpunkt 123°. Es ist in Wasser schwer löslich, desgleichen in kaltem Alkohol, während es in warmem Alkohol leicht löslich ist; auch in Äther ist es ziemlich löslich. Es hat ganz den Charakter eines Lactons. Während es in Natriumcarbonat in der Kälte unlöslich ist, löst es sich in Alkali zu Salzen der ihm entsprechenden Oxysäure auf, von denen das Barium- und das Silbersalz dargestellt und analysiert wurden. Dem Alantolacton entsprechend liefert es mit alkoholischem Ammoniak das Amid der Oxysäure.

Die Eigenschaft, so leicht aus dem Alantolacton durch Addition von Wasserstoff gebildet zu werden, spricht dafür, dass der Wasserstoff an derselben Stelle addiert ist, an welcher im Alantolactonmonochlorhydrat der Chlorwasserstoff steht, also an der mit *a* bezeichneten Stelle. Auch verhält sich das Hydroalantolacton dem *a*-Monochlorhydrat in sofern ähnlich, als es nicht befähigt ist, in ätherischer Lösung Chlorwasserstoff zu addieren; denn, wie der Versuch ergab, wurde nur unverändertes Hydroalantolacton vom Schmelzpunkt 123° zurückgewonnen. Wohl aber gelingt die Addition von Chlorwasserstoff an Hydroalantolacton in alkoholischer Lösung, analog der Bildung von Alantolactondichlorhydrat.

β. Hydroalantolacton aus Alantolactonmonochlorhydrat. 5 g $C_{15}H_{20}O_2$.HCl wurden pulverisiert, in Wasser suspendiert und in der Kälte mit 3prozentigem Natriumamalgam stehen lassen. Nach zwölftägigem Stehen war Lösung eingetreten. Darauf wurde mit Schwefelsäure angesäuert, auf dem Wasserbade erwärmt und die erhaltene Krystallmasse nach dem Erkalten abfiltriert. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das Produkt in schönen Nädelchen er-

halten, welche für das Hydroalantolacton stimmende Zahlen ergaben:

0,2068 g Substanz lieferten 0,1772 g H_2O und 0,5820 g CO_2:

Ber. für $C_{15}H_{22}O_2$:	Gefunden:
H = 9,40	9,52
C = 76,92	76,75.
O = 13,68	
100,00.	

Der Schmelzpunkt lag bei 123°, demjenigen des Hydroalantolactons.

γ. Hydroalantolacton aus Alantolactondichlorhydrat. 3,5 g $C_{15}H_{20}O_2(HCl)_2$ wurden auf dieselbe Weise reduziert und das Hydroalantolacton ebenso gewonnen wie aus dem Alantolactonmonochlorhydrat. An Stelle beider HCl-Gruppen Wasserstoff in das Alantolacton einzuführen, ist somit mit Hülfe des Dichlorhydrats nicht gelungen.

Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle vom Schmelzpunkt 123° ergaben bei der Analyse für Hydroalantolacton stimmende Zahlen:

0,1890 g Substanz lieferten 0,1610 g H_2O und 0,5315 g CO_2;

Ber. für $C_{15}H_{22}O_2$:	Gefunden:
H = 9,40	9,47
C = 76,92	76,70.
O = 13,68	
100,00.	

4. Salze und Amid der Hydroalantsäure.

Hydroalantsaures Barium,

$(C_{15}H_{23}O_3)_2Ba$.

Beim Erwärmen von 20 gr Hydroalantolacton mit einer wässerigen Lösung von Barythydrat am Rück-

flusskühler verharzte ein Teil des Lactons. Die Lösung wurde mit CO_2 gesättigt, vom Bariumcarbonat abfiltriert und nach dem Erkalten von etwas in der Hitze gelöstem, unverändertem $C_{15}H_{22}O_2$ getrennt. Die wässerige Lösung des Bariumsalzes wurde im Vacuum eingedampft, wobei das ziemlich leicht lösliche Bariumsalz ausfiel.

Die Analysen des lufttrockenen Salzes ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2685 g Substanz lieferten 0,0965 g $BaSO_4$;
II. 0,2087 g Basalz gaben 0,0754 g $BaSO_4$.

Ber. für	Gefunden:	
$(C_{15}H_{23}O_3)_2Ba$:	I.	II.
Ba = 21,44	21,14	21,25.

Das Bariumsalz der Hydroalantsäure ist in Wasser ziemlich leicht löslich und zersetzt sich beim Einleiten von CO_2 in die warme, wässerige Lösung des Salzes, ferner durch Erhitzen auf 100°—105°.

Hydroalantsaures Silber,

$$C_{14}H_{20}.H_2\begin{matrix}OH\\COOAg.\end{matrix}$$

Das Silbersalz der Hydroalantsäure wurde aus den Mutterlaugen des Bariumsalzes, ferner aus der auf 55° erwärmten, neutralen Lösung des Natriumsalzes[1]) durch Fällen mittelst Silbernitrat erhalten. Nach dem Absaugen des weissen, flockigen Niederschlages, Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther und Trocknen im Vacuumexsiccator ergab das Silbersalz für $C_{15}H_{23}O_3Ag$ stimmende Zahlen:

I. 0,2232 g Substanz gaben 0,0670 g Ag;
II. 0,2350 g Substanz lieferten 0,0710 g Ag;

1) Das Natriumsalz wurde gewonnen durch Lösen von Hydroalantolacton in NaOH und Neutralisieren mit NO_3H.

III. 0,2528 g Substanz gaben 0,0763 g Ag;

IV. 0,2295 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,1365 g H_2O und 0,4201 g CO_2.

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_{15}H_{23}O_3Ag$	I.	II.	III.	IV.
H = 6,41	—	—	—	6,61
C = 50,14	—	—	—	49,92
Ag = 30,08	30,02	30,21	30,18	—
O = 13,37				
100,00				

Das hydroalantsaure Silber ist in Wasser etwas löslich und zersetzt sich erst bei längerem Stehen am Licht.

Hydroalantsäureamid,

$$C_{14}H_{20}.H_2\begin{matrix}OH\\ CONH_2\end{matrix}.$$

Durch Auflösen von Hydroalantolacton in alkoholischem Ammoniak entsteht, analog der Bildung des Alantsäureamids aus Alantolacton, nach mehrstündigem Stehen in der Kälte das Amid der Hydroalantsäure in Form von feinen Kryställchen, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten werden.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,3058 g Substanz lieferten 15 ccm N bei 17,8° und 758 mm.

II. 0,2007 g Substanz gaben 0,1732 g H_2O und 0,5248 g CO_2.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{14}H_{22}.OH.CONH_2$:	I.	II.
H = 9,96	—	9,59
C = 71,71	—	71,32
N = 5,58	5,65	—
O = 12,75		
100,00		

In Alkohol ist das Hydroalantsäureamid löslich, leichter als das Amid der Alantsäure. Beim Erhitzen auf 186° zersetzt es sich unter Ammoniakentwicklung.

5. Hydroalantolactonchlorhydrat, $C_{15}H_{20}O.H_{22}.HCl$.

Das Hydroalantolacton ist befähigt, an die noch vorhandene ungesättigte doppelte Bindung Chlorwasserstoff zu addieren. Diese Addition findet jedoch auch bei längerem Stehen in ätherischer Lösung nicht statt, wohl in alkoholischer. — Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine kalte, alkoholische Lösung von Hydroalantolacton oder durch Auflösen von Hydroalantolacton in mit HCl gesättigtem Alkohol bildet sich das Additionsprodukt. Suspendiert man Hydroalantolacton in absolutem Alkohol, so löst sich dasselbe beim Einleiten von Chlorwasserstoff allmählich auf. Beim Abdunsten des Alkohols im Vacuum bilden sich feine Kryställchen, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in Nadeln erhalten werden können.

Die Analysen stimmten auf Hydroalantolactonchlorhydrat:

I. 0,2178 g Substanz gaben 0,1666 g H_2O und 0,5296 g CO_2;

II. 0,2107 g Substanz gaben 0,1675 g H_2O und 0,5116 g CO_2;

III. 0,1958 g Substanz lieferten 0,1019 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{22}O_2.HCl$:	Gefunden: I.	II.	III.
H = 8,50	8,52	8,83	—
C = 66,54	66,32	66,22	—
Cl = 13,12	—	—	12,92.
O = 11,83			
99,99			

Das Hydroalantolactonchlorhydrat schmilzt unter Zersetzung bei 120° und ist in warmem Alkohol leicht, in kaltem schwerer löslich. In Natriumcarbonat ist es in der Kälte unlöslich.

Rückbildung von Hydroalantolacton aus dem Chlorhydrat.

Beim Kochen von Hydroalantolactonchlorhydrat mit verdünnter Kalilauge am Rückflusskühler wird alles Chlorhydrat gelöst. Beim Versetzen der Lösung mit Salzsäure fällt ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der sich beim Kochen bröcklich ausschied. Nach dem Erkalten wurde die erhaltene Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der weissen, verfilzten Nadeln lag bei 123°, dem des Hydroalantolactons.

Es verhält sich demnach das Hydroalantolacton analog den Halogenwasserstoffadditionsprodukten des Alantolactons, welche leicht das ursprüngliche Lacton zurückgeben, sei es nun durch Erhitzen oder durch Kochen mit Kalilauge. In letzterem Falle wird das Salz der Oxysäure gebildet, welche beim Versetzen mit einer Mineralsäure ausfällt und beim Erhitzen mit säurehaltigem Wasser in das Lacton übergeht.

III.

Spaltungsprodukte des Alantolactons.

1. Destillation von Alantolacton mit Phosphorpentoxyd.

Durch Destillation von Alantolacton mit Phosphorpentoxyd war Gerhardt[1]) zu einem Kohlenwasserstoff gelangt, hatte denselben jedoch einer genaueren Unter-

1) Ann. de Chim. et Phys. (2) **72**, 163; Ann. **34**, 192.

suchung nicht unterworfen. Den von ihm mit dem Namen Helenin bezeichneten Kohlenwasserstoff beschreibt Gerhardt als eine leichte, gelbliche Flüssigkeit von einem an Aceton erinnernden Geruch. Durch Waschen mit concentrierter Schwefelsäure und Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und Destillation wurde das Helenen gereinigt und zeigte einen bei 200° liegenden Siedepunkt. Dem so gewonnenen Kohlenwasserstoff gab Gerhardt die Formel $C_{15}H_{16}$ und dachte sich denselben aus Helenin durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser entstanden, nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{20}O_2 - 2H_2O = C_{15}H_{16}.$$

Das Auftreten von Kohlenoxyd bei der Reaktion glaubte Gerhardt nur als eine secundäre Erscheinung erklären zu müssen.

In seiner zweiten Arbeit[1]) trägt er jedoch der Bildung von Kohlenoxyd Rechnung, und da er, wie bereits bemerkt, für Helenin die abgeänderte Formel $C_{21}H_{28}O_3$ aufgestellt hatte, so erklärt er den Destillationsvorgang durch Austritt von einem Molekül Wasser und zwei Molekülen Kohlenoxyd, nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{28}O_3 = C_{19}H_{26} + H_2O + 2CO.$$

Für dieses von ihm nunmehr dargestellte Helenin findet er bei der Analyse andere Zahlen wie früher, nämlich solche, die auf $C_{19}H_{26}$ stimmen.

Offenbar hatte es Gerhardt in beiden Fällen mit verschiedenen Substanzen zu thun, oder das Helenin einer Darstellung war nicht so rein wie das der anderen, zumal die geringe Menge des erhaltenen Kohlenwasserstoffs dessen Reinigung wesentlich erschwerte.

Mir ist es nun gelungen, mit Hülfe derselben Reaktion — Destillation von Alantolacton mit Phosphorpentoxyd — zu zwei Kohlenwasserstoffen zu gelangen,

1) Ann. de Chim. et Phys. (3) **12**, 188; Ann. **52**, 389.

und zwar erwies sich nach verschiedenen Versuchen, die ich anstellte, um den von Gerhardt erhaltenen Kohlenwasserstoff zu gewinnen, folgende Methode als die zweckmässigste:

50 g Alantolacton wurden in Portionen von 10 g mit je 10 g Phosphorpentoxyd gemischt und in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen, welches mit einer Vorlage in Verbindung gebracht wurde, langsam im Paraffinbade erwärmt. Zunächst schmilzt das Alantolacton und mischt sich auf diese Weise innig mit dem Phosphorpentoxyd. Beim Erhitzen auf 100°—120° tritt dann eine heftige Reaktion ein, die Masse schwärzt sich stark, und es destilliert in die Vorlage eine gelbliche Flüssigkeit. Bei der Reaktion entsteht Kohlenoxyd, welches gut nachgewiesen werden konnte und welches auch von Gerhardt bei der Reaktion beobachtet worden war. Nach Beendigung der Reaktion wurde die im Kolben befindliche Flüssigkeit möglichst vollständig von einer schwarzen, pechartigen Masse abgegossen und aus einem Kolben im Vacuum destilliert.

Der Versuch, das Reaktionsgemisch direkt im Vacuum zu destillieren, wurde durch das Vorhandensein der pechartigen Masse sehr erschwert.

Die Reaktion durch Lösen des Alantolactons in Essigsäureanhydrid und Erhitzen dieser Lösung mit Phosphorpentoxyd zu mildern, führte zu keinem besseren Resultat als die vorhin beschriebene Methode.

Da die entstandenen Produkte mit Wasserdämpfen flüchtig sind, so wurde die gewonnene pechartige Masse mit überhitzten Wasserdämpfen destilliert, dann das Destillat mit Äther ausgeschüttelt und auf diese Weise noch von dem Reaktionsprodukt gewonnen.

Durch Fraktionieren des gewonnenen Produktes im Vacuum gelangte ich nun zu zwei Kohlenwasser-

stoffen, von denen bei einem Drucke von 10 mm der eine bei 132°, der andere bei 152° siedet. Als zweckmässig stellte es sich heraus, die bei der Destillation gewonnenen Kohlenwasserstoffe zum Zwecke der Reinigung von Phosphorverbindungen vorher mit Wasser zu waschen und mit Äther auszuschütteln.

Die Kohlenwasserstoffe ergaben bei der Analyse folgende Resultate:

A. Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt **132°** bei 10 mm:

I. 0,2018 g Substanz lieferten 0,1883 g H_2O und 0,6629 g CO_2;

II. 0,2191 g Substanz gaben 0,2059 g H_2O und 0,7201 g CO_2;

III. 0,2240 g Substanz gaben 0,2070 g H_2O und 0,7376 g CO_2.

Berechnet für:	Gefunden		
$C_{12}H_{16}$	I.	II.	III.
H = 10,0	10,37	10,44	10,27
C = 90,0	89,59	89,64	89,81
100,0	99,96	100,08	100,08.

Die Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer ergab folgendes Resultat:

I. 0,0627 g Substanz gaben 9,8 ccm Luft bei 20° und 756,5 mm;

II. 0,0627 g Substanz lieferten 9,6 ccm Luft bei 19,8° und 758 mm.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{12}H_{16}$	I.	II.
160	161,3	160,5.

Der Kohlenwasserstoff stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von petroleumartigem Geruche dar.

Er könnte aus Alantolacton entstanden sein durch

Abspaltung von Kohlenoxyd und Methan; nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{20}O_2 = C_{12}H_{16} + 2CO + CH_4.$$

B. Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt **152°** bei 10 mm.

Folgende Zahlen wurden bei den Analysen erhalten:

I. 0,2252 g Substanz ergaben 0,1918 g H_2O und 0,7476 g CO_2;

II. 0,1922 g Substanz gaben 0,1657 g H_2O und 0,6373 g CO_2.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{13}H_{16}$	I.	II.
H = 9,30	9,47	9,58
C = 90,70	90,54	90,43
100,00	100,01	100,01.

Die Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer führte zu folgenden Resultaten:

I. 0,0645 g Substanz lieferten 9,1 ccm Luft bei 11° und 744 mm;

II. 0,0645 g Substanz gaben 9,2 ccm Luft bei 12° und 746,5 mm.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{13}H_{16}$	I.	II.
172	170,4	168,8.

Der Kohlenwasserstoff siedet unter gewöhnlichem Druck bei 288° und bildet eine farblose Flüssigkeit von ähnlichem Geruch wie der bei 132° und 10 mm siedende.

Seine Bildung aus Alantolacton könnte durch Abspaltung von Kohlensäure und Methan erfolgen, gemäss der Gleichung:

$$C_{15}H_{20}O_2 = C_{13}H_{16} + CO_2 + CH_4.$$

Beide Kohlenwasserstoffe liefern leicht Naphtalin;

so entsteht letzteres schon bei zu rasch geleiteter Verbrennung in beträchtlicher Menge.

2. Destillation von Alantolacton mit Zinkstaub.

Die Destillation von Alantolacton mit Zinkstaub wurde folgendermassen ausgeführt:

Ein Gemenge von 1 Teil Alantolacton mit 10 Teilen Zinkstaub wurde in ein Eisenrohr gefüllt und destilliert. Dabei sammelt sich in der Vorlage als Hauptmasse eine grünlich gefärbte Flüssigkeit neben einem festen Körper, der aus unverändertem bezw. reduziertem Alantolacton zu bestehen scheint. Bei der Reaktion entwickeln sich süsslich riechende Gase, welche durch Brom geleitet wurden. Ferner war der Geruch von Naphtalin deutlich zu bemerken.

Die bei der Zinkstaubdestillation erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden zur Reinigung über Natrium destilliert und dann fraktioniert. Das Fraktionieren der Kohlenwasserstoffe im Vacuum erforderte viel Zeit und Arbeit, mehr noch als bei den durch Destillation mit Phosphorpentoxyd gewonnenen Kohlenwasserstoffen.

Im Vorlauf waren beträchtliche Mengen von Naphtalin nachzuweisen, welches in Form von Tafeln erhalten wurde und einen Schmelzpunkt von 80° (Naphtalin: 79°—80°) zeigte.

Ausserdem gelang es mir, zwei Kohlenwasserstoffe zu gewinnen, von denen der eine einen Siedepunkt von 93°—94° bei 10 mm, der andere einen solchen von 122° unter demselben Drucke zeigte.

A. Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt **93°—94°** bei 10 mm.

Seine Verbrennungen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2101 g Substanz gaben 0,2045 g H_2O und 0,6871 g CO_2;

II. 0,2028 g Substanz gaben 0,1992 g H_2O und 0,6623 g CO_2.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{11}H_{16}$	I.	II.
H = 10,81	10,815	10,914
C = 89,19	89,191	89,066
100,00	100,006	99,980

Seine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer ergab für $C_{11}H_{16}$ passende Werte:

I. 0,0610 g Substanz lieferten 9,8 ccm Luft bei 20,5° und 758 mm;

II. 0,0610 g Substanz ergaben 9,9 ccm Luft bei 19,2° und 755 mm.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{11}H_{16}$	I.	II.
148	153	151.

Der Kohlenwasserstoff stellt eine gelblich gefärbte leichte Flüssigkeit von terpenartigem Geruche dar.

Er scheint sich aus Alantolacton durch Reduktion und Abspaltung von Propylen und Kohlensäure zu bilden, nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{20}O_2 + H_2 = C_{11}H_{16} + C_3H_6 + CO_2.$$

Das Propylen wurde bei der Reaktion in dem vorgelegten Brom aufgefangen; das gewonnene Propylenbromid zeigte einen Siedepunkt von 141° bei gewöhnlichem Druck (Propylenbromid 141,6°), von 32° bei 10 mm Druck (Propylenbromid 35° bei 12 mm[1]) und gab bei der Brombestimmung folgendes Resultat:

0,1893 g Substanz gaben 0,3534 g AgBr.

Berechnet für $C_3H_6Br_2$:	Gefunden:
Br = 79,21	79,44.

B. Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt **122°** bei 10 mm.

1) Siehe Anschütz, Die Destillation unter vermindertem Druck.

Seine Analysen lieferten folgende Zahlen:

I. 0,2322 g Substanz gaben 0,2348 g H_2O und 0,7547 g CO_2;

II. 0,2308 g Substanz gaben 0,2357 g H_2O und 0,7493 g CO_2;

III. 0,2098 g Substanz gaben 0,2149 g H_2O und 0,6826 g CO_2.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{12}H_{18}$	I.	II.	III.
H = 11,11	11,24	11,35	11,38
C = 88,89	88,64	88,54	88,73
100,00	99,88	99,89	100,11.

Bei dem Versuche einer Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer trat Zersetzung ein. Bei gewöhnlichem Druck siedet der Kohlenwasserstoff bei 266° unter teilweiser Zersetzung. Er stellt eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit dar und besitzt einen dem bei 93° und 10 mm Druck siedenden Kohlenwasserstoff ähnlichen Geruch.

Seine Bildung wäre dadurch zu erklären, dass sich bei gleichzeitiger Reduktion aus dem Alantolacton zwei Moleküle Kohlenoxyd und ein Molekül Methan abgespalten hätten; nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{20}O_2 + H_2 = C_{12}H_{18} + 2CO + CH_4.$$

Gemäss seiner Formel $C_{12}H_{18}$ wäre er ein Reductionsprodukt des bei der Destillation von Alantolacton mit Phosphorpentoxyd gewonnenen Kohlenwasserstoffs vom Siedepunkt 132° bei 10 mm und von der Formel $C_{12}H_{16}$.

Im Alantolacton, dem Helenin Gerhardts, liegt, wie vorliegende Arbeit beweist, ein in der Natur vorkommendes, einfaches Lacton vor. Dasselbe stellt eine ungesättigte Verbindung dar, und zwar enthält es zwei

ungesättigte Bindungen, welche sich bei der Addition von Wasserstoff und Halogenwasserstoff verschieden verhalten.

Mit Zugrundelegung der gewonnenen Spaltungsprodukte auf die Constitution des Alantolactons schliessen zu wollen, dürfte noch verfrüht erscheinen. Trotzdem glaube ich die Vermuthung aussprechen zu dürfen, dass im Alantolacton, ähnlich wie es von Canizzaro [1]) für das Santonin nachgewiesen wurde, ein Hexahydronaphtalinrest vorhanden ist. — Die Formel des Alantolactons, $C_{15}H_{20}O_2$, unterscheidet sich von der des Santonins, $C_{15}H_{18}O_3$, nur dadurch, dass im Alantolacton ein Sauerstoffatom des Santonins durch Wasserstoff ersetzt ist. — Bei der Destillation von Santonin mit Zinkstaub entsteht, wie Canizzaro gezeigt hat, Naphtalin; aus Alantolacton wurde bei der Destillation mit Zinkstaub ebenfalls, wie oben gezeigt worden ist, Naphtalin in reichlicher Menge erhalten [2]).

Durch Destillation von Santonin über Zinkstaub gelangte nun Canizzaro zu einem Dimethylnaphtol, welches bei weiterer Reduktion mit Jodwasserstoffsäure, wie Zuco [3]) gezeigt hat, in Dimethylhexydronaphtalin übergeführt werden kann. Letzterer Kohlenwasserstoff könnte nun identisch sein mit dem einen aus Alantolacton bei der Destillation mit Zinkstaub gewonnenen Kohlenwasserstoff, welcher nach der Analyse der Formel $C_{12}H_{18}$ entspricht.

Da dieser Kohlenwasserstoff ein Reduktionsprodukt des bei der Destillation von Alantolacton mit Phosphor-

1) Gazz. chim. ital. **12**, 410; Ber. **12**, 1574; Ber. **13**, 1516; Ber. **16**, 427.

2) Bereits Gerhardt hatte die Beobachtung gemacht, dass bei der Destillation von Helenin über Natronkalk Naphtalin entsteht.

3) Gazz. chim. ital. **15**, 81.

pentoxyd erhaltenen Kohlenwasserstoffs von der Formel $C_{12}H_{16}$ darstellt, so ist es leicht möglich, dass in letzterem ein Dimethyltetrahydronaphtalin vorliegt.

Canizzaro hatte ferner bei der Destillation von Santonin über Zinkstaub die Entstehung von Propylen beobachtet. Wie bereits gezeigt, bildet sich aus dem Alantolacton bei derselben Reaktion Propylen. Mit der Bildung des letzteren könnte sich ungezwungen die Entstehung des Kohlenwasserstoffs von der Formel $C_{11}H_{16}$ und dem Siedepunkt 93° bei 10 mm erklären lassen, unter Zugrundelegung der schon angeführten Gleichung:

$$C_{15}H_{20}O_2 + H_2 = C_{11}H_{16} + C_3H_6 + CO_2.$$

Der Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$ könnte einem Monomethylhexahydronaphtalin entsprechen.

Was nun den zweiten bei der Destillation von Alantolacton mit Phosphorpentoxyd entstehenden Kohlenwasserstoff, dem die Formel $C_{13}H_{16}$ zukommt, anbetrifft, so ist die Möglichkeit vorhanden, dass in ihm ein Isopropyldihydronaphtalin vorliegt.

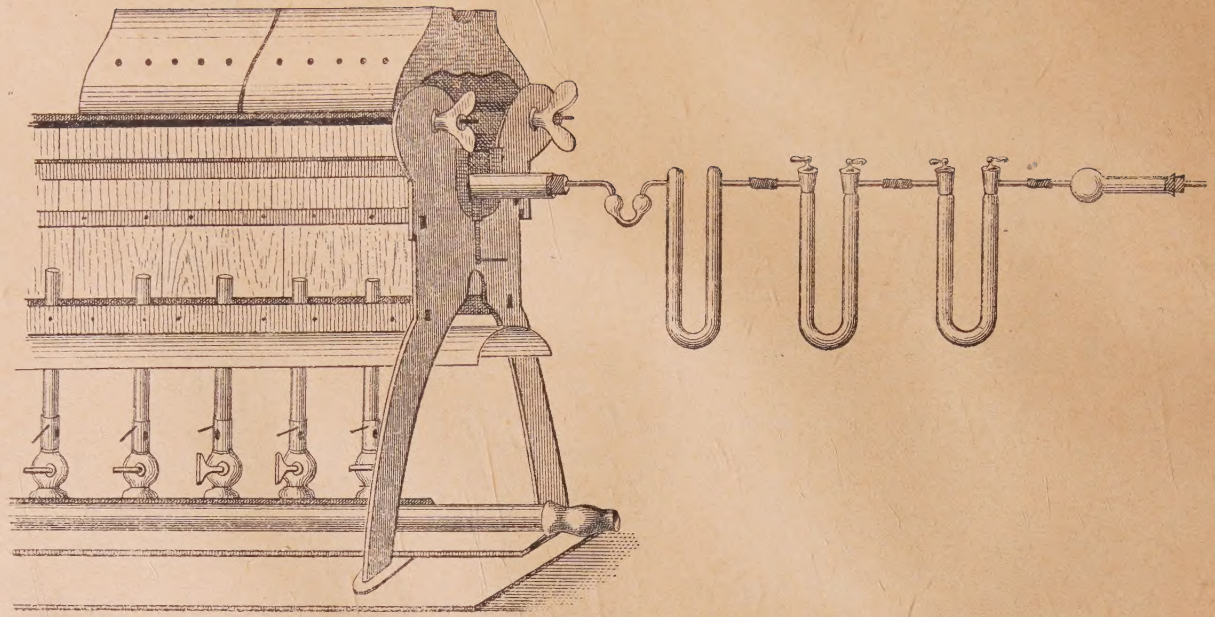
Die Hydroverbindungen der Homologen des Naphtalins sind leider noch so wenig bekannt und untersucht, dass eine Vergleichung der von mir dargestellten Kohlenwasserstoffe aus dem Alantolacton mit denselben unmöglich war.

Auch insofern zeigt das Alantolacton eine weitere Ähnlichkeit mit dem Santonin, als es wie dieses bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat sehr leicht in Kohlensäure und Oxalsäure zerfällt. Diese Oxydation bei einem Zwischenprodukte zu unterbrechen, ist mir bis jetzt noch nicht gelungen.

Auf diese Verhältnisse und die bei der gemässigten Oxydation entstehenden Körper näher einzugehen, wird die Aufgabe einer weiteren Untersuchung sein.

Alle in vorliegender Arbeit angeführten Verbrennungen wurden im offenen Rohre mit Kupferoxyd, Kupferoxydasbest oder Bleichromat ausgeführt. An Stelle der bisher gebräuchlichen Kalilauge wurde ein Röhrchen mit Natronkalk eingefügt. Als drittes Röhrchen wurde ein zur Hälfte mit Natronkalk und Chlorcalcium gefülltes gebraucht. Die Anwendung von Natronkalk ermöglicht es, den Gang der Verbrennung leicht und gut zu regulieren, da der von der Kalilauge bewirkte Gegendruck wegfällt; ausserdem hat Natronkalk vor Kalilauge den Vorzug grösserer Reinlichkeit. Da jedoch bei der Anwendung von Natronkalk an Stelle der Kalilauge der Indicator für die Schnelligkeit im Gange der Verbrennung fehlt, so wurde am Chlorcalciumrohr folgende von Herrn Dr. Bredt angegebene Vorrichtung angebracht:

An Stelle der zur Aufnahme des Wassers bestimmten Kugel bei den anderen Chlorcalciumröhren wurde ein U-förmiges Röhrchen eingeführt, welches sich nach oben auf beiden Seiten birnförmig erweitert. Vor der Verbrennung wird das Röhrchen mit einem Tropfen Wasser versehen, der bequem in dem Apparätchen spielen kann und sehr gut den Gang der Schnelligkeit bei der Verbrennung anzeigt. Die Anordnung der Absorptionsapparate wird durch die umstehende Zeichnung wiedergegeben.



Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Wilhelm Posth, evangelischer Confession, am 3. August 1869 zu Mülheim a. Rhein. Meine Eltern sind: Ernst Wilhelm Posth, Färbereibesitzer zu Mülheim am Rhein, und Emilie geborene Pachelbl.

Nach $3^1/_2$jährigem Besuch der Elementarschule trat ich Ostern 1879 in die Sexta des Realgymnasiums meiner Vaterstadt ein, welche Anstalt ich Ostern 1888 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Darauf bezog ich (Sommerhalbjahr 1888) die Universität Bonn, welcher ich seitdem ununterbrochen angehört habe.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Docenten: Anschütz, Bender, Bredt, Clausius †, Hertz, Kekulé, Klinger, Richarz, H. Schenck, Strasburger, Wallach.

Allen diesen Herrn, meinen hochverehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen innigsten Dank aus; insonderheit dem Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. Kekulé, sowie Herrn Prof. Dr. Anschütz und Herrn Prof. Dr. Klinger, für die vielseitige Anregung, die mir von denselben während meines Studiums zuteil wurde.

Ausserdem sei es mir noch gestattet, Herrn Privatdocenten Dr. Bredt meinen Dank abzustatten für die freundliche Unterstützung, welche er mir bei der Ausführung vorliegender Arbeit angedeihen liess.

Thesen.

I. Das Einwirkungsprodukt von Äthylenbromid auf Natriummalonsäureester ist als Trimethylendicarbonsäureester, nicht als Vinylmalonsäureester aufzufassen.

II. Raoults Methode, die Molekulargrösse durch Schmelzpunkterniedrigung des Lösungsmittels zu bestimmen, ist nicht dazu geeignet, die wahre Molekulargrösse mit Sicherheit zu ermitteln.

III. Für die Uvinsäure ist die Fittigsche Formel der von Paal angenommenen vorzuziehen.

IV. Körners Pyridinformel verdient unbedingt den Vorzug vor der von Riedel aufgestellten.

V. Der Acetessigester ist als Äther einer ungesättigten Oxysäure, nicht als Ketonsäureester zu betrachten.

VI. Die Hauptursache der grossen elektrischen Spannung bei der Gewitterelektrizität beruht auf der Verkleinerung der Capacität bei der Vereinigung der kleinen Wasserbläschen zu Tropfen.